

УДК 541.123.23 + 543.42.062 + 547.633.6 + 541.8

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ И ПОВЕДЕНИЕМ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И
СОЛЬВАТОХРОМНЫХ ИНДИКАТОРОВ.
СИСТЕМА $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - C_7H_7SO_3^-$**

© 1998 А.В.Тимий, Н.О.Мчедлов-Петросян, Е.Н.Глазкова, Н.А.Пинчукова,
О.Е.Животченко

Определены значения показателей “кажущихся” констант ионизации (pK_a^a) бромфенолового синего в мицеллах тозилата цетилтриметиламмония, образующихся в растворах бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в присутствии иона тозилата. Проведено вискозиметрическое исследование данной коллоидной системы, а также измерены электронные спектры поглощения сольватохромного индикатора $E_T(30)$. Характер полученных значений pK_a^a и зависимости pK_a^a от концентрации $C_7H_7SO_3^-$ объяснен как экранированием поверхностных зарядов, так и перестройкой сферических мицелл в цилиндрические и возможной адсорбцией ионов $C_7H_7SO_3^-$ на поверхности коллоидных частиц.

Систематические исследования влияния добавок электролитов на кислотно-основные равновесия красителей, связанных мицеллами коллоидных электролитов — ионогенных ПАВ [1-3], привели нас к заключению о том, что для объяснения наблюдающихся эффектов недостаточно одних только представлений об ионном обмене, протекающем в области Штерна. В частности, в мицеллярных растворах катионных ПАВ по мере замены ионов Cl^- и Br^- на более гидрофобные противоионы вполне возможны структурные переходы в мицеллах, способные, вероятно, вносить существенный вклад в формирование экспериментально определяемых значений “кажущихся” констант ионизации кислотно-основных индикаторов (K_a^a). О том, что такие переходы действительно имеют место, свидетельствуют результаты исследования систем $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+ - ClO_3^-$ [4-6], $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+ - SCN^-$ [7], $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - CH_3 - C_6H_4 - SO_3^-$ [8-10], $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - HO - C_6H_4 - CO_2^-$ [11,12]. Существенное влияние на перестройку мицелл оказывают и другие ароматические соединения [13,14]. Богатый материал о мицеллярных переходах имеется в монографии Сердюка и Кучера [15]. Следует, однако, отметить, что хотя в растворах ЦТАБ при повышении концентрации ПАВ или введении избытка ионов Br^- мицеллярные переходы “сфера → цилиндр” бесспорно имеют место [14-16], все же принято считать [17], что эти изменения не требуют корректировки обычного подхода к описанию кислотно-основных равновесий (и, в частности, индикаторных равновесий) в таких мицеллярных системах.

Поэтому нам представлялось важным выявить взаимосвязь между структурными превращениями мицелл ПАВ и кислотно-основными равновесиями на их поверхности при введении более гидрофобных, чем Br^- , анионов. Настоящее исследование проведено на примере типичного катионного ПАВ, в качестве которого был выбран ЦТАБ, с добавлением электролитов, содержащих ароматические анионы. Последние известны своей способностью вызывать перестройку мицелл катионных ПАВ, о чем свидетельствуют, в частности, данные вискозиметрии [8-10,12-14], электронной микроскопии [13] и спектроскопии ЯМР [18]. В качестве ароматического аниона нами был выбран тозилат (п-толуолсульфонат, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$), вводимый в систему в виде тозилата лития или п-толуолсульфокислоты.

Для решения поставленной задачи мы при помощи спектрофотометрического метода определили значения $\text{p}K_a^a = -\log K_a^a$ индикатора, традиционно используемого при исследовании мицеллярных растворов катионных ПАВ — бромфенолового синего, — в диапазоне концентраций ЦТАБ от 0.001 до 0.022 моль/л и тозилата — от 0.0005 до 0.025 моль/л.

Вязкость растворов изучалась в том же концентрационном диапазоне. Контроль сольватационных свойств мицеллярных сред осуществляли с помощью сольватохромного индикатора $E_T(30)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения были получены при помощи прибора СФ-46, значения рН растворов контролировали электрометрическим методом с использованием стеклянного электрода. При определении $\text{p}K_a^a$ придерживались методики, описанной ранее [1-3,19]; если специально не указано, погрешность не превышает ± 0.05 . Для определения вязкости растворов использовали капиллярный вискозиметр Оствальда с диаметром капилляра $5.6 \cdot 10^{-4}$ м; погрешность оценки вязкости не превышала 0.8 %. Методика измерений была описана ранее [20]. Приготовление растворов и измерения проводили при 25 °С. Препарат ЦТАБ фирмы Sigma (99 % основного вещества) использовали без предварительной очистки. П-толуолсульфокислоту очищали согласно известным рекомендациям [21]. Очищенный препарат тозилата лития был предоставлен нам А.П.Керн и О.Н. Уваровой (ХГУ), а препарат $E_T(30)$ — профессором Хр. Райхардтом (Марбургский Университет, Германия). Препарат бромфенолового синего (Минхимпром СССР) был использован без предварительной очистки; спектры поглощения желтой (HR^-) и синей (R^{2-}) форм и значение $\text{p}K_a$ в воде ($\text{p}K_a^w$) вполне согласовались с наиболее надежными литературными данными. При измерениях с индикатором $E_T(30)$ всегда создавалась концентрация NaOH, обеспечивающая превращение в окрашенную форму. Все спектры измерены против холостых растворов, содержащих все компоненты, кроме красителей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кисотно-основные равновесия. Значения pK_a^a представлены в таблице 1. Для индикатора бромфенолового синего



в условиях полного связывания обеих ионных форм (HR^- и R^{2-}) в рамках модели мицеллярной псевдофазы [1-3,19,22,23] выполняется соотношение:

$$pK_a^a = pK_a^w + \log \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} - \frac{\Psi F}{2.3RT} = pK_a^i - \frac{\Psi F}{2.3RT}, \quad (2)$$

где K_a^w — константа ионизации красителя в воде, γ_{HR} и γ_R — коэффициенты активности переноса протонированной и депротонированной форм индикатора из воды в мицеллы, соответственно, Ψ — потенциал слоя Штерна, в котором локализован индикатор, F — число Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, K_a^i — так называемая “внутренняя” (“intrinsic”) константа ионизации, не зависящая, как обычно предполагается, от природы и концентрации противоиона. Как показали наши спектральные исследования, в системе ЦТАБ + тозилат обе ионные формы бромфенолового синего полностью связаны мицеллами в условиях, использованных для определения pK_a^a .

В рамках модели псевдофазного ионного обмена на мицеллярной поверхности значение pK_a^a зависит от концентрации добавляемого электролита вследствие одного лишь экранирования поверхностного заряда [1,2]:

$$pK_a^a = const + \log \sum S_i [X_{i,w}^-]^{b_i}; \quad (3)$$

здесь S_i — параметр селективности данного сорта противоионов относительно стандартного противоиона, для которого S_i принимается равным единице, $[X_{i,w}^-]$ — равновесная концентрация противоиона в водной фазе. Параметр S_i по своему смыслу близок к константе обмена стандартного противоиона на исследуемый. В частном случае единственного противоиона уравнение (3) принимает вид:

$$pK_a^a = B_i + b_i \log[X_{i,w}^-] \quad (4)$$

Таблица 1. Значения показателей кажущихся констант ионизации индикатора бромфенолового синего в системе ЦТАБ — тозилат лития; 25 °C

$c_{C_7H_7SO_3Li}$, моль/л	pK_a^a	pK_a^a	pK_a^a
	$c_{ЦТАБ} = 0.001$ моль/л	0.0088 моль/л	0.022 моль/л
0	1.75 ^а		
0.001	2.38 ^{б,в}	—	—
0.004	2.97 ^б	—	—
0.010	3.35	3.0 ^б	—
0.015	3.55	—	—
0.020	3.56	—	—

0.025	—	—	3.3 ^б
0.030	3.80	—	—
0.040	3.99	—	—
0.050	4.03	—	—
0.100	4.33	—	—

^а Рассчитано по ур.(4) для концентрации НВг 0.0016 моль/л; ^б тозилат вводился в виде п-толуолсульфокислоты, $pK_a^a \pm 0.1$; ^в с добавкой 0.0016 моль/л НВг.

В случае $X_i^- = Br^-$ значения B и b равны 3.95 ± 0.03 и 0.83 ± 0.03 [1]. В случае же тозилата имеем:

$$pK_a^a = (5.33 \pm 0.02) + (1.00 \pm 0.02) \log[C_7H_7SO_3^-]; \quad r = 0.992 \quad (5)$$

(по данным таблицы 1, при $c_{ЦТАБ} = 0.001$ моль/л, без первых трех точек, при $[C_7H_7SO_3^-] \gg [Br^-]$). Это приводит к значению $S = 23 \pm 5$ для иона тозилата.¹ Согласно литературным данным [25], значение константы обмена бромидов на тозилат на поверхности мицелл ЦТАБ, найденное прямым спектрофотометрическим методом, составляет 19. Однако такая согласованность может быть и результатом взаимной компенсации различных факторов. В принципе, значение pK_a^i в тозилатной системе может быть существенно иным, нежели в бромидной, поскольку имеющиеся данные [8-10] свидетельствуют о существенном различии в строении соответствующих мицелл.

Особых объяснений требует найденное в тозилатной системе значение $b = 1.00$. Дело в том, что угловой коэффициент зависимости pK_a^a от $\log[X_{i,w}^-]$ интерпретируется как степень нейтрализации ионов ПАВ противоионами в слое Штерна [1,2]. Таким образом, в рамках принятой модели коллоидные частицы, в отличие от системы ЦТАБ — Br^- , следует считать практически не заряженными.

Обычно принято считать, что значение pK_a^i кислотно-основного индикатора совпадает со значением pK_a^a того же индикатора, связанного мицеллами неионогенного ПАВ, когда $\Psi = 0$ [22,23]. В мицеллярных растворах неионогенного ПАВ Твин 60 (0.05 моль/л Br^-) значение pK_a^a бромфенолового синего равно 5.25 [2], а в растворах Бридж 35 в условиях полного связывания обеих ионных форм (HR^- и R^{2-}) значение pK_a^a равно 5.12 (0.01 моль/л Br^-). В некоторых неионных системах значение pK_a^a бромфенолового синего ниже 5.0.² Тем более могут различаться значения pK_a^i в мицеллах $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ Br^-$ и $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ C_7H_7SO_3^-$.

¹ Наши опыты с добавлением к раствору ЦТАБ салицилата и бензоата показали, что в рамках обсуждаемого подхода и эти ионы характеризуются высокими значениями S . Это согласуется с недавними исследованиями взаимодействия катионных ПАВ с салицилатом [11] и 2,6-дихлорбензоатом [24].

² Так, по данным, полученным в нашей лаборатории Н.А.Водолазкой, значение pK_a^a бромфенолового синего при полном связывании мицеллами Тритона X 305 составляет 4.88 ± 0.03 (0.01 моль/л NaCl).

Замена противоиона Br^- на $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ приводит к усилению гидрофобности гидрофильной части (области Штерна) мицелл. Поэтому можно ожидать дополнительного повышения $\text{p}K_a^i$, так как для БФС в водно-органических смесях значения $\text{p}K_a$ увеличиваются с повышением содержания неводного компонента [19].

Оценить состояние мицелл и характер мицеллярных превращений в подобных системах проще всего при помощи вискозиметрических исследований.

Реологические свойства коллоидной системы. Наши данные по вязкости растворов ЦТАБ в диапазоне концентраций 0.0011 — 0.0088 моль/л, без добавок тозилата, носят характер, в целом сходный с описанным в литературе [14].

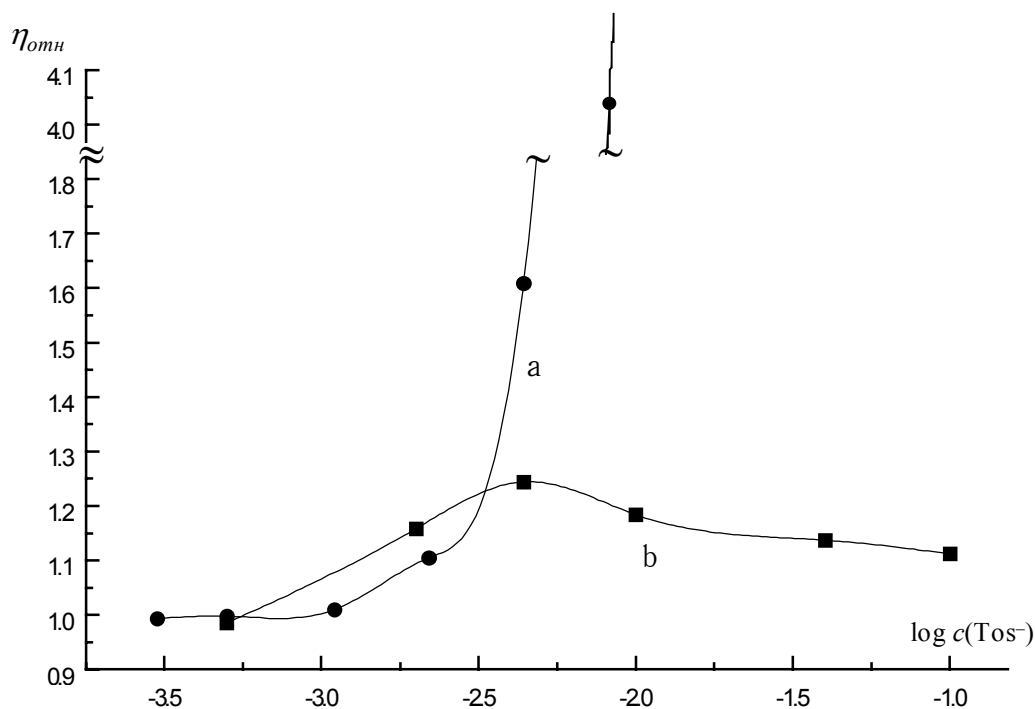


Рис.1. Концентрационная зависимость относительной вязкости в системе ЦТАБ — тозилат лития (а) и ЦТАБ — п-толуолсульфокислота (б). В серии (а) $c_{\text{ЦТАБ}} : c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Li}} = 1 : 1.14$; в серии (б) $c_{\text{ЦТАБ}} = \text{const} = 0.001$ моль/л.

В смеси ЦТАБ + тозилат лития (1 : 1.14) в диапазоне концентраций ПАВ от 0.0003 до 0.0005 моль/л значение относительной вязкости составляет $\eta_{\text{отн}} = 0.990 — 0.996$. Это является типичным признаком гидрофобизации поверхности коллоидных частиц. Кривая (а) на рис.1 легко объясняется как превращением сфер в цилиндры (или стержни, или червеобразные нити (ленты)), так и структурированием³ системы. В самом деле, коэффициент формы в уравнении Эйнштейна, равный 2.5 для сферических коллоидных частиц, уже при концентрации ПАВ 0.0022 моль/л возрастает в 35 раз. Дальнейшее повышение концентрации приводит к резкому возрастанию вязкости; факт структурирования подтверждается тем,

что при более высоких концентрациях, например, при $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.044$ моль/л и $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Li}} = 0.05$ моль/л, наступает практически полное желатинирование системы, и раствор не вытекает при переворачивании колбы. Это наблюдение согласуется с реологическими исследованиями этой же системы [9].

Кривая (b) отчасти напоминает результат, полученный Бантоном с сотрудниками при концентрации ЦТАБ 0.025 моль/л [8], однако в цитированной работе экстремум соответствует соотношению ЦТАБ : тозилат $\approx 1 : 1$. Так как мицеллярное превращение “сфера \rightarrow цилиндр” происходит под действием иона $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$, то избыток этого иона должен был бы и дальше смещать это равновесие вправо (так же, как избытки ионов Br^- и Na^+ смещают эти равновесия в случае ЦТАБ и додецилсульфата натрия, соответственно [14-16]). Это должно было бы повысить вязкость, чего в действительности не наблюдается: рост вязкости при введении тозилата в систему даже сменяется небольшим снижением $\eta_{\text{отн}}$ при $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Li}} > 0.004$ моль/л (рис.1,b). Видимо, в этих условиях все мицеллы уже приняли цилиндрическую (или червеобразную) форму, концентрация же ПАВ (0.001 моль/л) недостаточно велика для структурообразования и превращения коллоидной системы в связнодисперсную. Снижение же значения $\eta_{\text{отн}}$ может быть объяснено некоторым снижением асимметричности формы мицелл вследствие экранирования поверхностного заряда. Однако вполне возможно, что имеет место и дополнительная адсорбция гидрофобного иона тозилата на поверхности мицелл. Известно, что в случае салицилата такое явление имеет место, сопровождаясь значительным снижением электрокинетического потенциала [11], по некоторым данным — даже до $\zeta < 0$. Снижение поверхностного заряда и Ψ (а возможно, и некоторое изменение формы) должно ослабить гидратацию, в результате чего ставшая более гидрофобной поверхность лучше “скользит” в воде, и вязкость снижается.

Судя по данным таблицы, структурирование и даже желатинирование коллоидной системы на значения pK_a^a бромфенолового синего решающего влияния не оказывает. При одной и той же общей (аналитической) концентрации тозилата в растворах с большей $c_{\text{ЦТАБ}}$ значения pK_a^a несколько занижены, но эти различия могут быть объяснены частичной убылью ионов тозилата из водной фазы в слой Штерна мицелл и заменой их на вытесненные ионы Br^- .⁴ Впрочем, расчеты по ур.(3) для $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.0088$ моль/л и $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}} = 0.010$ моль/л с использованием (в том числе для вычисления равновесных концентраций) значения $b_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-} =$

³ Согласно классификации П.А. Ребиндера, структурированными называют коллоидные системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны между собой, образуя пространственные сетки.

⁴ При малых значениях $c_{\text{ЦТАБ}}$ эффект удаления тозилата из объемной фазы в мицеллы практически неощутим.

1.00 привели к значению $pK_a^a = 2.6$; такие же расчеты в предположении $b_{C_7H_7SO_3^-} = 0.83$ дают $pK_a^a = 3.2$. Аналогичные расчеты для $c_{CTAB} = 0.022$ моль/л и $c_{C_7H_7SO_3H} = 0.025$ моль/л приводят к значениям 3.0 и 3.6, соответственно. Как следует из таблицы, экспериментальные значения носят промежуточный характер. Вероятно, значения параметров полуэмпирических зависимостей (3-5) в определенной мере зависят от мицеллярных превращений.

Таким образом, довольно резкое возрастание значения pK_a^a при переходе от бромидной системы к тозилатной связано прежде всего с обменом противоионов Br^- на $C_7H_7SO_3^-$ в слое Штерна, а не с резким изменением формы мицелл или структурированием коллоидной системы. Изменение формы мицелл может отражать изменение характера гидратации поверхности. Если такое изменение свойств мицеллярной поверхности как сольватирующей среды имеет место, то можно попытаться уловить это при помощи сольватохромного индикатора $E_T(30)$, зарядопереносная полоса поглощения которого очень чувствительна даже к небольшим изменениям микроокружения.

Поведение сольватохромного индикатора. Согласно имеющимся в литературе сведениям [26], значение λ_{max} данного красителя в мицеллярном растворе ЦТАБ (0.05 моль/л) составляет 534 нм. Судя по результатам измерений в растворах бромида додецилтриметиламмония, значение λ_{max} увеличивается с ростом концентрации ПАВ (от 528 до 532 нм при изменении c_{DTAB} от 0.05 до 0.324 моль/л) и введении избытка бромид-ионов ($\lambda_{max} = 542$ нм в 0.05 моль/л ДТАБ при концентрации $NaBr$ 4 моль/л) [26], то есть в условиях, обеспечивающих переход “сфера → цилиндр” [15,16], сопровождающийся “обезвоживанием” поверхности мицелл [15]. Увеличение значения λ_{max} с ростом чисел агрегации отмечено и для цвиттер-ионных ПАВ [27]. Поэтому зафиксированный нами батохромный сдвиг полосы на 8-10 нм (до $\lambda_{max} = 548$ нм) при переходе от мицелл ЦТАБ к мицеллам тозилата цетилтриметиламмония следует безусловно считать доказательством мицеллярных переходов и изменения характера гидратации поверхности мицелл, в согласии с результатами вискозиметрических исследований. Концентрация $E_T(30)$ в рабочих растворах, ввиду низкой интенсивности поглощения в видимой области, составляла не менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

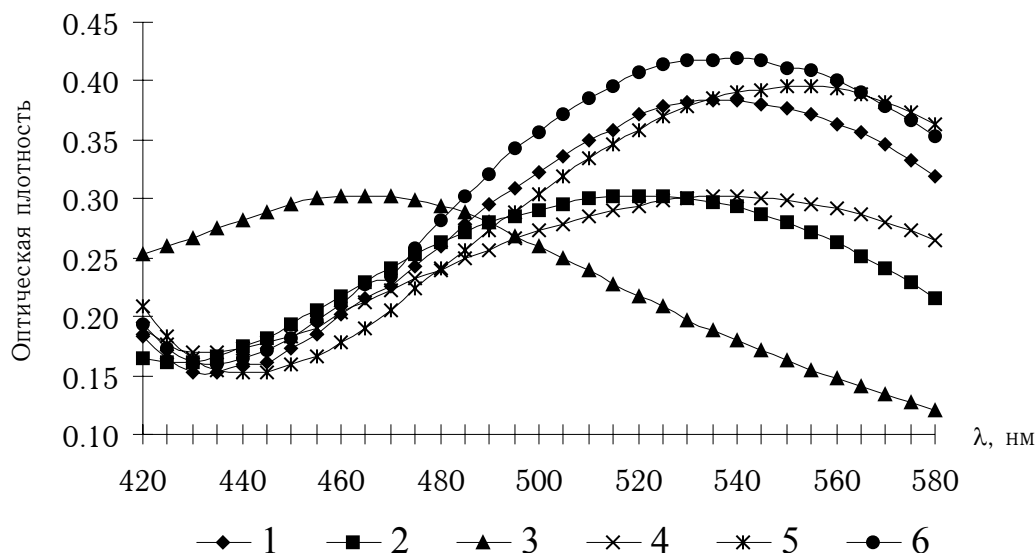


Рис.2. Электронные спектры поглощения сольватохромного индикатора $E_T(30)$ в растворах ЦТАБ: 1 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.001$ моль/л, $c_{\text{КВr}}=0.01$ моль/л; 2 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.001$ моль/л, $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}}=0.001$ моль/л; 3 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.001$ моль/л, $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}}=0.01$ моль/л; 4 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.005$ моль/л, $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}}=0.01$ моль/л; 5 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.022$ моль/л, $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}}=0.025$ моль/л; 6 — $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.022$ моль/л.

Однако в ходе этих измерений обнаружен еще один интересный эффект (рис.2). При низкой концентрации ЦТАБ (0.001 моль/л) повышение концентрации тозилата до 0.01 моль/л приводит к резкому гипсохромному смещению полосы (до $\lambda_{\text{max}} \approx 465$ нм). Поскольку спектр при этом аналогичен спектру водного раствора $E_T(30)$ [27], можно предположить, что перестройка мицелл тозилата цетилтриметиламмония, сопровождающаяся небольшим снижением значения $\eta_{\text{отн}}$ (рис.1,б), имеющим место, возможно, вследствие адсорбции в слое Штерна дополнительных количеств ионов $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$, приводит к вытеснению крупных (содержащих 7 ароматических циклов) молекул красителя в водную фазу. При дефиците ПАВ ($c_{\text{ЦТАБ}} = 0.001$ моль/л) ввиду укрупнения мицелл концентрация их становится столь незначительной, что на одну мицеллу приходится уже порядка 10 и более молекул $E_T(30)$, что является, видимо, препятствием полному связыванию. Повышение значения $c_{\text{ЦТАБ}}$ (даже и при одновременной повышении концентрации тозилата) либо снижение концентрации тозилата приводит к исчезновению “водной” полосы $E_T(30)$ и восстановлению прежнего поглощения. Данные, представленные на рис.2, типичны и многократно воспроизведены.

В отсутствие тозилата спектр $E_T(30)$ носит традиционный характер даже при $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.001$ моль/л. В случае бромфенолового синего $\lambda_{\text{max}}(\text{R}^{2-})$ сохраняет неизменное значение (603 нм) во всех исследованных бромидных и тозилатных системах, заметно отличающееся от значения в водных растворах (588-590 нм).

В целом можно считать установленным, что спектры поглощения индикатора $E_T(30)$ отражают как изменение природы мицеллярного микроокружения, вызван-

ное особенностями локализации ароматических противоионов [11,18,28-30], так и укрупнение мицелл и адсорбцию тозилат-ионов в условиях избытка последних.

Авторы выражают благодарность профессору Хр. Райхардту (Марбургский университет, Германия) за предоставление препарата красителя $E_T(30)$ и многочисленных оттисков статей, посвященных сольватохромии.

Литература

1. Н.О. Мchedlov-Петросян, Л.П. Логинова, В.Н. Клещевникова. Журн. физ. химии. 1993. Т.67. № 8. С. 1649-1653.
2. Н.О. Мchedlov-Петросян, А.В. Пличко, А.С. Шумахер. Хим. физика. 1996. Т.15. № 11. С. 105-120.
3. А.В. Пличко, Н.О. Мchedlov-Петросян, Т.А. Черная, С.А. Шаповалов. Вестник ХГУ. Химические науки. 1997. № 1. С.164-173.
4. F. Kern, P. Lemarchal, S.J. Candau, M.E. Cates. Langmuir. 1992. V.8. № 2. P.437-440.
5. A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appell, G. Porte, N. Morie, A. Ott, W. Urbach. Langmuir. 1993. V.9. № 4. P. 933-939.
6. S.J. Candau, A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern. J. de Phys. IV. 1993. V.3. P. 197-209.
7. В.Н. Вережников, С.Н. Башлыкова. Коллоидный журнал. 1995. Т.57. № 3. С.431-434.
8. C.A. Bunton, M.J. Minch, J. Hidalgo, L. Sepulveda. J. Am. Chem. Soc. 1973. V.95. № 10. P.3262-3272.
9. H.A. Barnes, A.R. Eastwood, B. Yates. Reol. Acta. 1975, V.14, P.53-56.
10. A. Blasko, C.A. Bunton, G. Cerichelli, D.C. McKenzie. J.Phys.Chem. 1993. V.97. № 43. P.11324-11331.
11. M.A. Cassidy, G.G. Warr. J. Phys. Chem. 1996. V.100. № 8. P.3237-3240.
12. V.Hartmann, R.Cressely. Colloids & Surfaces. A. 1997. V.121. № 2-3. P. 151-162.
13. T. Wolff, C.-S. Emming, G. von Вьнау, K. Zierold. Colloid & Polymer Science. 1992. V. 270. № 8. P.822-824.
14. A. Heidl, J. Strnad, H.-H. Kohler. J. Phys. Chem. 1993. V.97. № 3. P.742-746.
15. А.И. Сердюк, Р.И. Кучер. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова Думка, 1987. 208 с.
16. J.N. Ness, D.K. Moth. J. Colloid & Interface Sci. 1988. V.123. № 2. P.546.
17. C.A. Bunton, G. Savelli. Adv. in Phys. Org. Chem. 1986. V.22. P.213-309.
18. S.J. Bachofer, U. Simonis, T.A. Nowicki. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 1. P. 480-488.
19. Н.О. Мchedlov-Петросян, В.Н. Клещевникова. Журн. общей химии. 1990. Т.60. № 4. С. 900-911.
20. Е.Н. Глазкова, Г.А. Измайлова, В.И. Лебедь. Журн. неорг. химии. 1995. Т.40. № 6. С.1027-1033.

21. R. Perron. Bull. Soc. chim. France, 1952, № 11-12, P.966-967.
22. N. Funasaki. Nippon Kagaku Kaishi. 1976. № 5. P. 722-726.
23. M.S. Fernandes, P. Fromherz. J. Phys. Chem. 1977. V.81. № 18. P. 1755-1761.
24. L.J. Magid, Z. Han, G.G. Warr, M.A. Cassidy, P.D. Butler, W.A. Hamilton. J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. № 40. P.7919-7927.
25. D. Bartet, C. Gamboa, L. Sepulveda. J. Phys. Chem. 1980. V.84. № 3. P. 272-275.
26. C.J. Drummond, F. Grieser, T.W. Healy. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V.81. P.95-106.
27. J. Kriwanek, R. Miller. Colloids & Surfaces. A. 1995. V.105. P.233-242.
28. L. Sepulveda. J. Colloid & Interface Sci. 1974. V. 46. № 3. P.372-379.
29. C.A. Bunton, M.J. Minch. J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 15. P. 1490-1498.
30. S.J. Bachofer, R.M. Turbitt. J. Colloid & Interface Sci. 1990. V. 135. № 2. P. 325-334.

Поступила в редакцию 1 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. A.V.Timiy, N.O.Mchedlov-Petrosyan, E.N.Glaskova, N.A.Pinchukova, O.E.Zhyvotchenko. Interconnection between rheological properties of micellar solutions and the behaviour of acid-base and solvatochromic indicators. The system $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - C_7H_7SO_3^-$.

The 'apparent' pK_a^a values of the indicator bromophenol blue are determined in cetyltrimethylammonium tosylate micelles. Taking into account the results of viscosity measurements and the spectra of the Dimroth – Reichardt solvatochromic dye $E_T(30)$ the character of the pK_a^a values obtained as well as the dependences pK_a^a on $C_7H_7SO_3^-$ concentration is explained by the surface charge shielding, sphere-to-rod transition of micelles and (probable) $C_7H_7SO_3^-$ adsorption on the micellar surface.